

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-358979

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
C08J 9/28  
// C08L 77:06

(21)Application number : 2001-166546

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 01.06.2001

(72)Inventor : ONO TAKAHISA  
SADANOBU JIROU

### (54) POLYMER SOLID ELECTROLYTE COMPOUND MEMBRANE

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polymer solid electrolyte compound membrane that has excellent ion conductivity and mechanical strength as can be used for the ion exchange membrane for a solid polymer fuel cell.

**SOLUTION:** This is a compound membrane made of a porous membrane that is made of meta-phenylene-iso-phthal amide system polymer and has many uniform fine holes on the surface and inside, and has the rate of porosity of 40-90% and the rate of surface hole area of 10-70% and a polymer solid electrolyte substance such as perfluoro system resin that is contained in the porous section.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-358979

(P2002-358979A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002.12.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/28	1 0 1	C 0 8 J 9/28	1 0 1 5 H 0 2 6
	C F G		C F G
// C 0 8 L 77:06		C 0 8 L 77:06	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-166546(P2001-166546)

(22) 出願日 平成13年6月1日 (2001.6.1)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 大野 隆央

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 定延 治朗

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質複合膜

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池用イオン交換膜として使用できるイオン伝導性と機械的強度に優れた高分子固体電解質複合膜を提供する。

【解決手段】 メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマからなり、多数の均一な微細孔を表面および内部に有し、空隙率が40～90%で、表面開孔率が10～70%である多孔膜と、その空隙部に含有されたパーフロロ系樹脂のような高分子固体電解質物質からなる複合膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなり、多数の均一な微細孔を表面及び内部に有し、空隙率が40～90％で、表面開孔率が10～70％である多孔膜とその空隙部に含有された高分子固体電解質物質からなることを特徴とする高分子固体電解質複合膜。

【請求項2】 多孔膜がその表面の平均開孔径が0.5～20μmであり、厚みが1～200μmであることを特徴とする請求項1の高分子固体電解質複合膜。

【請求項3】 高分子固体電解質物質がパーフロロ系樹脂からなることを特徴とする請求項1または2記載の高分子固体電解質複合膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体高分子型燃料電池用イオン交換膜として使用できる、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系の多孔膜とパーフロロ系樹脂からなる高分子固体電解質からなる高分子固体電解質複合膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、クリーンでかつ高効率という特徴を有する燃料電池の研究が進められている。なかでも低温で作動し出力密度の高い固体高分子電解質型燃料電池が近年特に注目されている。固体高分子型燃料電池用イオン交換膜としてはパーフロロ系樹脂膜が多く用いられており、パーフロロ系樹脂イオン交換膜は高い化学的安定性と耐熱性を有している。しかし、現在も固体高分子型燃料電池用イオン交換膜に必要な機能としてイオン伝導性、耐熱性、燃料バリア性、力学的強度、価格などに  
30 関し、精力的に研究開発がなされているがこれらの機能をバランスよく向上させる手段は見出されていない。特にイオン伝導性の向上に際してはイオン交換基の濃度を増加させる必要があるがパーフロロ系樹脂膜の骨格が非架橋構造であるため、イオン交換容量を上げすぎると機械強度が低下しやすく、長期運転において膜がクリープしやすくなるなど耐久性を低下させる問題が生じる。またイオン交換膜の抵抗値を下げるには膜厚を下げる方法もあるが同時に機械強度が低下する問題が生じる。現在はこの理由で機械強度が許容される範囲で膜厚とイオン  
40 交換量をバランスさせて使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これに対し、本発明はイオン伝導性と力学的強度を実現する固体高分子型燃料電池用イオン交換膜を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔膜を補強材とし、パーフロ

ロ系樹脂を固体電解質物質とする固体高分子型燃料電池用イオン交換膜によって上記目的を達成できることを見出し本発明に至った。

【0005】すなわち本発明は次の通りである。

1. メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなり、多数の均一な微細孔を表面及び内部に有し、空隙率が40～90％で、表面開孔率が10～70％である多孔膜とその空隙部に含有された高分子固体電解質物質からなることを特徴とする高分子固体電解質複合膜。

10 2. 多孔膜の表面の平均開孔径が0.5～20μmであり、厚みが1～200μmであることを特徴とするの高分子固体電解質複合膜。

3. 高分子固体電解質物質がパーフロロ系樹脂からなることを特徴とする請求項1または2記載の高分子固体電解質複合膜。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の高分子固体電解質複合膜において補強材（基材）を構成する多孔膜は、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなり、多数の微細孔を表面および内部に有し、空隙率が40～90％  
20 で、表面開孔率が10～70％である。多孔膜の空隙率が40％未満では空隙に含有される高分子固体電解質物質が相対的に少量となり得られるイオン交換膜のイオン伝導性が十分でなく、一方90％を超えると膜強度が不足し、力学的強度に優れたイオン交換膜の実現が困難である。表面開口率が10％未満では空隙に含有される高分子固体電解質物質が相対的に少量となり得られるイオン交換膜のイオン伝導性が十分でなく、一方70％を超えると膜強度が不足し、力学的強度に優れたイオン交換膜の実現が困難である。  
30

【0007】また、多孔膜の表面の平均開孔径は0.5～20μmであり、厚みが1～200μmであることが好ましい。表面開孔径が0.5μm未満では空隙に含有される高分子固体電解質物質が相対的に少量となり得られるイオン交換膜のイオン伝導性が十分でなく、一方20μmを超えると膜強度が不足し、力学的強度に優れたイオン交換膜の実現が困難である。また、多孔膜の厚みが1μm未満では高分子固体電解質複合膜の強度が不足し、200μmを超えるとイオン交換膜のイオン伝導性が十分でない。  
40

【0008】高分子固体電解質複合膜の他の構成要素である高分子固体電解質物質としては、パーフロロ系樹脂が好ましく使用でき、このパーフロロ系樹脂としてはパーフロロスルホン酸樹脂、パーフロロホスホン酸樹脂、パーフロロスルホニルイミド樹脂などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0009】また、基材を構成するメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーとは、メタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ジハライドとの重縮合によって得られるポリマー、およびメタ芳香族ジアミンとメタ芳香

族ジカルボン酸ジハライドとの総量に対しモル基準で、アミン成分またはカルボン酸成分としての共重合率がそれぞれ40モル%以下の割合で、バラ芳香族ジアミン、バラ芳香族ジカルボン酸ジクロライド、脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジアミン、脂環族ジカルボン酸を使用し重縮合して得られるポリマーである。

【0010】具体的にはメタ芳香族ジアミンとしては1,3-フェニレンジアミン、1,6-ナフタレンジアミン、1,7-ナフタレンジアミン、2,7-ナフタレンジアミン、3,4'-ビフェニルジアミン等、またメタ芳香族ジカルボン酸としてはイソフタル酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、3,4-ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

【0011】また共重合モノマーについては、具体的にはバラ芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、2-メチル-パラフェニレンジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン等を、バラ芳香族ジカルボン酸ジクロライドとしてテレフタル酸ジクロライド、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジクロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド等、脂肪族ジアミンとしてヘキサレンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等、また脂肪族ジカルボン酸としてエチレンジカルボン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸等を挙げることができる。ただしいずれについてもこれらに限定されるものではない。

【0012】本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔膜およびパーフロロ系樹脂との複合膜の好ましい製造方法は次の通りである。

【0013】まず、基材となるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなる多孔膜の製法を示す。メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解した溶液（以下ドープという）を支持体上にキャストし、当該キャスト物を支持体に載せたままメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性物質を含有するアミド系溶媒（以下凝固液という）に浸漬して凝固させ、これを水洗し乾燥することによってメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜が製造される。なお支持体からの剥離は凝固後であればどの段階でも構わない。さらに孔径を制御する目的で延伸、熱処理を追加しても構わない。

【0014】本発明に係るドープ中のポリマー濃度としては好ましくは3〜30重量%、より好ましくは5〜20重量%である。

【0015】アミド系溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、本発明の目的に反しない限

り、本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するものであってアミド基を含有するものであればどのようなものでも良い。なおアミド系溶媒に限定されるのは、本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するためである。

【0016】また該ポリアミドの溶解性を向上させるため1価または2価陽イオン金属塩を用いることができる。金属塩はポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー100重量部に対し0〜50重量部となる割合で本発明に係るアミド系溶媒中に存在させることができ、金属塩として、具体的には塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。金属塩のアミド系溶媒中への溶解方法は通常の方法で良く、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの溶解の前であっても途中であっても、また後であっても良い。

【0017】支持体としては金属ドラム、エンドレスの金属ベルト、有機フィルム、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルテレフタレート等のフィルムが挙げられる。より好ましくはシリコン等の離形処理が施されているものがよい。

【0018】キャストする場合におけるドープの温度については特に制限がないが、その粘度が1〜2,000 Poiseの間に選択するのが好ましく、望ましくは5〜500 Poiseの間になるよう選択する。またキャスト物の形状をシート状に保つため、支持体および支持体周りの雰囲気温度範囲を選択し、また、支持体周りの雰囲気を送風等によって調節することも本発明を実施する場合に有効であるが、これらの条件は試行錯誤によって決めることができる。

【0019】凝固浴に使用するアミド系溶媒としては、具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。

【0020】また、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性の物質としては、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性であり、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物質と相溶性を有する物質である低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、なかんずく水を用いることが好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0021】凝固液中には孔径を調整する目的で金属塩をアミド系凝固液に対し1〜10重量%用いることも可能である。具体的には塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。

【0022】凝固液中のアミド系溶媒の濃度は凝固液全体に対し30重量%以上80重量%以下が好ましく、より好ましくは50重量%〜70重量%である。凝固液の



温度は0℃以上98℃以下が好ましく、より好ましくは20℃以上90℃以下である。

【0023】アミド系溶媒の濃度が30重量%未満で温度が0℃未満の場合、作成されたポリアミド多孔膜の表面にある孔の数が減ると共に、その孔径が小さくなり、開孔率の低いポリアミド多孔膜となる傾向が生じる。また濃度が80%を超え、温度が98℃を超える場合、ポリマーが粒状化しポリアミド多孔膜にはならない場合がある。また、温度と濃度とのいずれか一方が上記範囲を超えている場合には両者が上記範囲を超えている場合ほどではないにしても用途によっては欠点となりうる。

【0024】凝固された多孔膜である該キャスト物は次に水洗工程に移され、そこで水によって洗浄される。この時の温度は多孔形状に影響をほとんど与えないため特に限定されるものではない。またこの工程は省略することも可能である。省略できるかどうかは実験等によって得られる結果を見て定めることができる。

【0025】乾燥は任意の程度に行えばよく、通常は水切りと呼ばれる程度のニップロール処理による乾燥から熱風乾燥機等による本格的乾燥までを含む。ただし、固体高分子型燃料電池用イオン交換膜としては安定した各物性を確保するために所定の乾燥度に維持することが好ましく、そのため乾燥の程度は絶乾状態の多孔膜100重量部に対して水分量が100重量部以下であることが好ましく、より好ましくは30重量部以下、特に好ましくは5重量部以下である。

【0026】延伸については湿式と乾式による方法が挙げられ、さらに一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸等のいずれの方法であってもよいが一軸延伸のみの場合延伸倍率が大きくなると共に孔が変形し、通気性が低下するので二軸延伸のほうが好ましい。また延伸に際しては延伸方向に対して両サイドを把持し、拘束しているほうが通気性の低下抑制という点で好ましい。湿式延伸は凝固後のポリアミド膜をメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性物質を含有するアミド系溶媒中で延伸する方法である。延伸浴に有用なアミド系溶剤としては、具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。またメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性の物質としては、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性であり、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物質と相溶性を有する物質である低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、なかんずく水を用いることが好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0027】延伸浴中のアミド系溶剤の濃度は延伸浴全体に対して5~70重量%であるのが好ましく、より好

ましくは30~65重量%である。延伸浴の温度は0~98℃であるのが好ましく、より好ましくは30~90℃である。延伸浴中のアミド系溶剤の濃度が5重量%未満であり、延伸浴の温度が0℃未満である場合は、ポリアミド多孔膜の可塑化が不十分であり、延伸倍率が上がらず、期待するヤング率が得られないことがある。また濃度が70重量%を超え、温度が98℃を超える場合には、ポリアミド多孔膜の溶解が進行し、延伸によってヤング率を向上させることが不可能であると共に多孔構造が崩れて緻密化が進行してしまい、ポリアミド多孔膜を得ることができない。延伸倍率は一軸方向に1.3~5倍の倍率で、または直交する二方向へ1.3~10倍の倍率であるのが開孔率、孔径分布、機械物性のバランスを適切なものとするために好ましい。ここで二軸延伸の場合の1.3~10倍の延伸倍率は両方向の延伸倍率の積(面積倍率)として求めることができる。

【0028】乾式延伸の加熱方式は接触方式、非接触方式のいずれであっても良いが、延伸に際しては延伸方向に対して両サイドを把持し拘束しているほうが孔径制御の点で好ましい。延伸温度は270~380℃であるのが適当であり、より好ましくは290~360℃である。延伸温度が270℃より低い場合は多孔膜は低倍率で破断してしまい、380℃より高温であると多孔構造がつぶれて孔が塞がり緻密化してしまうことがある。延伸倍率は一軸方向に1.3~5倍の倍率で、または直交する二方向へ1.3~10倍の倍率であるのが開孔率、孔径分布、機械物性のバランスを適切なものとするために好ましい。ここで二軸延伸の場合の1.3~10倍の延伸倍率は両方向の延伸倍率の積(面積倍率)として求めることができる。

【0029】また所望により凝固処理後得られたポリアミド多孔膜をメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性物質を含有するアミド系溶媒からなる浴中に浸漬処理して結晶化を促進しても良い。浸漬処理浴に有用なアミド系溶剤としては具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。またメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性物質としては、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性であり、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物質と相溶性を有する物質である低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、なかんずく水を用いることが好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0030】湿式延伸においては、浸漬処理浴は延伸浴を兼ねることができ、浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度は延伸浴全体に対して50~80重量%であるのが好ましく、より好ましくは60~70重量%である。浸漬

処理浴の温度は50～98℃であるのが好ましく、より好ましくは60～90℃である。浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度が80重量%を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こり多孔構造が破壊されることがあり、50重量%未満では結晶化が十分に進行しないことがある。また浸漬処理浴の温度が50℃未満であるとポリアミド多孔膜の結晶化が進行しないか、あるいは進行しにくくなるることがあり、98℃を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こり多孔構造が破壊されることがある。

【0031】浸漬処理後ポリアミド多孔膜は水中に導入されて洗浄され、次いで乾燥されるのが良い。その水洗及び乾燥は凝固処理後の水洗及び乾燥に関して前述した方法と同様に行うのが好ましい。また浸漬処理後に得られるポリアミド多孔膜においては20℃のジメチルホルムアミドに対する不溶部分が10%以上であることが好ましい。

【0032】また熱処理を実施する場合、290℃～380℃の温度で実施されるのが好ましく、より好ましくは330～360℃である。熱処理は結晶化の目的のために行うものであり、290℃未満であると効果が十分でないことがあり、380℃を超えるとポリマーの分解が起こることがある。

【0033】以上説明した操作、製造条件、特に、凝固液中の溶媒の濃度、凝固液の温度、延伸条件、浸漬処理等を好ましい範囲で適宜組み合わせることにより本発明の特性を有する多孔膜を製造することができる。

【0034】以上のようにして得られた多孔膜の空隙部にパーフロロ系樹脂を含有させると本発明の高分子固体電解質複合膜が得られる。多孔膜の空隙部にパーフロロ系樹脂を含有させることにより容易に薄膜化してイオン伝導性を向上させ、薄膜化により低下するパーフロロ系樹脂膜の機械的強度をメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマからなる多孔膜により補強することができ、本発明の目的を達成することができる。パーフロロ系樹脂とメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜との複合化の方法としては、当該多孔膜にパーフロロ系樹脂溶液を塗布する方法もしくは当該多孔膜をパーフロロ系樹脂溶液に浸漬し、含浸させる方法が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これら樹脂液の調製に用いることのできる溶媒としては一般に各種炭化水素系の有機溶剤、水、あるいはこれらの混合溶剤が挙げられる。

【0035】また樹脂の分子量や溶媒の種類によって複合化しにくい場合は、パーフロロ系樹脂溶液の濃度調整や界面活性剤の添加、多孔膜の表面処理など適宜適切な処理をすればよい。

【0036】溶媒の除去の方法としては加熱乾燥が最も有効であるが、これに限定されるものではない。

【0037】

【発明の効果】この発明により、イオン伝導性と力学的

強度を実現する固体高分子型燃料電池用イオン交換膜として使用できる高分子固体電解質複合膜を提供することが可能となった。

【0038】

【実施例】（評価方法）

【空隙率】乾燥後の多孔膜をA（mm）×B（mm）の大きさにカットし、厚みC（mm）、重量D（g）を測定する（A、B、C、Dは適宜選択する）。以上より見かけ密度Eを以下の式で求める。続いて使用したポリマーの真密度Fを求め、以下の式から空隙率を算出する。見かけ密度E = {D / (A \* B \* C)} \* 1000 (g / cm<sup>3</sup>)

空隙率 = {(F - E) / E} \* 100 (%)

【0039】[表面開孔率]分解能4～7 nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦150×横200 mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル/30000 mm<sup>2</sup>の解像度で、直径0.01 μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、その総和を開孔部分のピクセル数とする。

表面開孔率 = (各孔の総和ピクセル / 10万ピクセル) \* 100 (%)

【0040】[平均開孔径]分解能4～7 nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦150×横200 mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル/30000 mm<sup>2</sup>の解像度で、直径0.01 μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、その総和を開孔部分のピクセル数とする。細孔側から各孔のピクセル数を累積し、表面開孔率の1/2に達成した時のピクセル数を有する孔の径を平均開孔径とする。

【0041】実施例1

多孔膜はメタフェニレンジアミンとイソフタル酸クロライドを当モルで生成ポリマー濃度が10重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドン（以下NMP）中で溶液重合しドープを作成した。このとき中和剤として水酸化カルシウムを使用した。作成したドープをPETフィルム上に100 μmの厚みにキャストし、これをNMP/水=60/40重量%、80℃からなる凝固浴に10 min浸漬し、水洗後150℃にて5 min乾燥し、メタフェニレンイソフタルアミドポリマーからなる多孔膜を得た。これをさらに350℃で2軸方向に面積倍率4倍に延伸した。この多孔膜は厚みが7 μm、空隙率70%、表面開孔率50%、平均開孔径12 μmであった。この表面にパーフロロスルホン酸樹脂溶液を塗布した後風乾した。この塗布-風乾を5回繰り返して多孔膜の空隙部にパーフロロスルホン酸樹脂が充填された複合膜を成形した。こうして得られた成形体を130℃、24時間加熱して本発明の複合膜を得た。該複合膜は膜厚50 μmであり交流比抵抗16 Ω cm（1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中）、引張強度7 kg/mm<sup>2</sup>であった。

【0042】比較例1

デュボン社製ナフィオン（登録商標）膜は文献M.W.Verbruggen, J.Electrochem.Soc., 137 (1990) 3770より算出\*

\*した交流比抵抗が $14.9 \Omega \text{ cm}$ （ $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中）であり、引張強度は $4.2 \sim 5.2 \text{ kg/mm}^2$ であった。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA71 CB43 CE04 CE50 CE93  
DA47 DA49  
5H026 AA06 CX05 EE19 HH03 HH04